

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10072513 A**

(43) Date of publication of application: **17.03.98**

(51) Int. Cl.

C08F290/04
C08F 2/18
C08L 33/12
/(C08L 33/12 , C08L 55:00)

(21) Application number: **09256790**

(22) Date of filing: **22.09.97**

(62) Division of application: **63215128**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **SUGIMORI MASAHIRO**
TONE SEIJI
TAKEDA HARUKO

(54) **ACRYIC COPOLYMER HAVING COMB
STRUCTURE AND HIGH IMPACT RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic polymer having a comb structure and keeping characteristics of acrylic elastomers having excellent transparency and weather resistance.

SOLUTION: This polymer is obtd. by copolymerizing 20 to 60 pts.wt. of a methacrylic ester macromonomer having a vinyl group at an end, a numberaverage mol.wt. of 3,000 to 50,000 and a Tg(glass transition temp.) of 40°C or above with 80 to 40 pts.wt. of an acrylic ester

which forms a homopolymer having a Tg of 0°C or below, and has a mol.wt. of 50,000 (calculated in terms of polystyrene) corresponding to the peak top of the mol.wt. distribution curve as determined by GPC method.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72513

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/04			C 0 8 F 290/04	
2/18			2/18	
C 0 8 L 33/12			C 0 8 L 33/12	
// (C 0 8 L 33/12				
55: 00)				

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-256790
(62) 分割の表示	特願昭63-215128の分割
(22) 出願日	昭和63年(1988) 8月31日

(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番19号
(72) 発明者	杉森 正裕 愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目 1 番60号 三菱レイヨン株式会社内
(72) 発明者	刀禰 誠司 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社内
(72) 発明者	武田 晴子 神奈川県川崎市多摩区登戸3816 三菱レイ ヨン株式会社内
(74) 代理人	弁理士 若林 忠 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 アクリル系くし形共重合体および耐衝撃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明性、対候性に優れたアクリル系エラストマーとしての特性を保持した、くし形構造を有するアクリル系ポリマーの提供。

【解決手段】 片末端にビニル基を有し、数平均分子量 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 でその T g が 4 0 ℃ 以上であるメタクリル酸エステル系マクロモノマー 2 0 ~ 6 0 重量部と、その単独重合体の T g が 0 ℃ 以下であるアクリル酸エステル 8 0 ~ 4 0 重量部とを共重合して得られる G P C 法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が 5 0 0 0 0 であるアクリル系くし形重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 片末端にビニル基を有し、数平均分子量が3000～50000であり、そのガラス転移温度が40℃以上であるメタクリル酸エステル系マクロモノマー20～60重量部と、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下であるアクリル酸エステル80～40重量部とを共重合して得られるGPC法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が50000以上であるアクリル系くし形共重合体。

【請求項2】 メタクリル酸メチル系重合体100重量部に対し、請求項1記載のアクリル系くし形共重合体5～50重量部を配合してなる耐衝撃性に優れたアクリル系樹脂組成物。

【請求項3】 片末端にビニル基を有し、数平均分子量が3000～50000であり、そのガラス転移温度が40℃以上であるメタクリル酸エステル系マクロモノマー60～90重量部と、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下であるアクリル酸エステル40～10重量部とを共重合して得られるGPC法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が50000以上であるアクリル系くし形共重合体からなる耐衝撃性アクリル樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、耐候性、機械的性質に優れたアクリル系エラストマー素材として好適なくし形共重合体、このくし形共重合体をPMMA系重合体に配合してなる耐衝撃性アクリル系樹脂組成物、および透明性、耐候性、光沢、耐光性に優れたアクリル系樹脂としてのくし形共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】メタクリル酸メチル系重合体は、優れた透明性、光沢、耐候性を合わせもつ樹脂として、キャスト板、射出成形品、押出し成形品等に従来より使用されてきた。しかしながら、一方では硬くて脆いという特質のために、例えばフィルム、シートにすることは困難であり、その用途は限定されているのが現状である。この硬くて脆いという欠点を改良する方法としては、メタクリル酸メチル重合体にエラストマーをブレンドする方法、エラストマーにメタクリル酸メチルをグラフト重合する方法等、種々の方法が提案されている。特にエラストマーにメタクリル酸メチルをグラフト重合する方法はその効果が大きいので、使用するエラストマーの種類、グラフト重合の方法について様々な提案がなされており、例えばエラストマーとして、ポリブタジエン等のジエン系弾性体を用いる方法、アクリル酸エステル系弾性体を用いる方法等が提案されている。しかしながら、前者の方法では、弾性体中に存在する二重結合のために耐候性が大幅に低下してしまうし、後者の方法は前者の方

法に比較すると改善効果が小さいため、十分な効果をあげるためには多量のアクリル酸エステル弾性体を用いなければならない、必然的に透明性、光沢等の低下を招くという問題点があった。

【0003】一方、熱可塑性エラストマー素材としては、これまでにスチレンージエン系ブロック共重合体、ポリエステルーポリエーテル系ブロック共重合体等が開発されている。しかし、アクリル系のものについては、その優れた透明性、耐候性からエラストマー素材が期待されているにもかかわらず、未だ満足すべきものが得られていないのが現状である。

【0004】アクリル系のエラストマーを開発しようとする試みとしては、例えばスチレンージエン系ブロック共重合体の場合と同様に、アニオンリビング重合による方法も試みられている。しかし、アクリル酸エステルの完全なリビング重合が困難であることから満足すべき結果が得られていない。また、架橋したアクリルゴムにメタクリル酸エステルをグラフト重合する方法も試みられているが、アクリルゴム成分の比率が高くなるにつれて成形加工性、透明性が低下してしまい、やはり満足すべきものは開発されていない。

【0005】また、高分子材料の高機能化・高性能化を目的としてブロック共重合体やグラフト共重合体の開発が従来より行なわれているが、近年、片末端に重合性官能基を有するオリゴマーやポリマーの合成技術の進歩により、これを用いたグラフト共重合体の開発と応用に関心が集められている。このようなオリゴマーまたはポリマーと通常のビニルモノマーとからくし形共重合体を合成する方法としては、両者を重合開始剤と共に適当な溶剤中に溶解して共重合する溶液重合法が最も一般的であるが、上記オリゴマーまたはポリマーと重合開始剤とをビニルモノマーに溶解して、塊状重合または懸濁重合を行なうという方法もある。

【0006】しかし、上記の溶液重合法は重合が容易であるという利点はあるが、溶剤への連鎖移動が生じやすく、そのため高分子量のくし形共重合体を製造し難いという問題があり、機械的な物性が要求される用途、例えばエラストマーや成形材料用途等に採用し難いものであった。また、ビニルモノマーへオリゴマーやポリマーを溶解して塊状重合や懸濁重合を行なう方法は、溶液重合法に比べて高分子量のものが得られやすいという利点があるが、オリゴマーやポリマーのビニルモノマーへの溶解度に限界があるため、該オリゴマーやポリマーの成分の比率の高くくし形共重合体を得られ難いという問題点があった。このように、折角特異な共重合体の製造を目指しながら製造条件上の制約から、低分子量のもの、あるいはビニルモノマー成分の比率の高いものしか得られず、従来はこのくし形共重合体の所望の特性を充分に享受できなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等はこのような状況に鑑み、鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

【0008】本発明の目的は、透明性、耐候性に優れたアクリル系エラストマーとしての特性を保持したくし形共重体構造を有する新規なアクリル系エラストマーを提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、透明性、耐候性、光沢等のアクリル系樹脂の優れた特性を保持しつつ耐衝撃性にも優れたアクリル系樹脂としてのくし形共重体樹脂を提供することにある。

【0010】本発明の更に他の目的は、耐衝撃性の改善されたメタクリル系樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のアクリル系くし形共重体は、片末端にビニル基を有し、数平均分子量が3000～50000であり、そのガラス転移温度が40℃以上であるメタクリル酸エステル系マクロモノマー20～60重量部と、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下であるアクリル酸エステル80～40重量部とを共重合して得られるGPC法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が50000以上である。

【0012】また、本発明により、メタクリル酸メチル系重合体100重量部に対し、上記のアクリル系くし形共重体5～50重量部を配合してなる耐衝撃性に優れたアクリル系樹脂組成物が提供される。

【0013】更に、本発明の耐衝撃性アクリル樹脂は、片末端にビニル基を有し、数平均分子量が3000～50000であり、そのガラス転移温度が40℃以上であるメタクリル酸エステル系マクロモノマー60～90重量部と、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下であるアクリル酸エステル40～10重量部とを共重合して得られるGPC法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が50000以上であるアクリル系くし形共重体からなる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、まず最初に本発明のくし形共重体の製造方法について説明する。本発明の方法で用いる片末端にビニル基を有するマクロモノマーは、その数平均分子量が3000～50000である必要がある。分子量が3000未満のマクロモノマーを使用しても十分な特性を有するくし形共重体は得られず、また、分子量が50000を超えるマクロモノマーでは、反応性が低くなるので好ましくない。

【0015】このマクロモノマーの主鎖を構成するモノマー単位は、通常のラジカル重合可能なビニルモノマーでよく、各種のメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等が例示できる。このようなマクロモノマーは、例えばメタクリル酸メチル

(MMA)等のアニオンリビング重合を行ない、次いでハロゲン含有ビニル化合物と反応させる方法；メルカプト酢酸の存在下でビニルモノマーのラジカル重合を行ない、次いで得られたポリマーまたはオリゴマーをグリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有モノマーと反応させる方法；ビニルフェニルケテントリメチルシリルアセタールを開始剤としてMMA等のビニルモノマーを重合させる方法等により得ることができる。

【0016】このマクロモノマーは、本発明の方法により製造されるくし形共重体においては、その枝部を構成する。

【0017】一方、本発明の方法で用いるビニルモノマーとしては、通常のラジカル重合可能なビニルモノマーであればどのようなものも用いることができ、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等が代表的なものとして例示できる。これらのビニルモノマーは、2種以上を混合したものをを用いることもできる。しかしながら、くし形共重体の形成の目的を勘案すれば、このビニルモノマーとしては、マクロモノマーの主鎖を形成するモノマー成分とは異なる種類のモノマーを用いることが好ましい。

【0018】本発明の方法において用いる溶媒は、マクロモノマーの良溶媒である必要があり、かつ30℃において水に対して10重量%以上の溶解度を有している必要がある。溶媒の水に対する溶解度が10重量%未満であれば、重合中に溶媒が水中に拡散溶解していかないため、重合中のモノマーの近傍に相当量の溶媒が残存して連鎖移動の原因になって高分子量の重合体を得られ難くなること、生成したポリマー中に溶媒が多量に残存してポリマーの融着等が生じ取扱いが困難になること等から好ましくない。また、溶媒の成長ラジカルに対する連鎖移動定数を考慮して溶媒を選択使用することが好ましい。連鎖移動定数の大きな溶媒を用いると、本発明におけるような工夫を行なっても高分子量のポリマーの形成が不利になる傾向にある。例えば、マクロモノマーがメタクリル酸メチル系のマクロモノマーの場合の好ましい溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジアセトキシエタン、酢酸メチル、γ-ブチロラクトン等を例示できるがこれに限定されるものではない。

【0019】本発明の方法において用いるマクロモノマーとビニルモノマーの比率は、目的とするくし形共重体に応じて任意の範囲に設定することが可能であるが、95/5～10/90の範囲であることが好ましく、90/10～30/70の範囲であることがより好ましい。マクロモノマーの比率が95重量%を超えると、本発明の方法によっても高分子量の重合体を得難くなり、10重量%未満であると溶媒を混合するという本発明の

方法を用いずとも懸濁重合が可能となるのでメリットが少なくなる。溶媒はマクロモノマー 100 重量部に対して 30~300 重量部用いることが好ましい。溶媒使用量が 30 重量部未満では十分な希釈効果が得られず、マクロモノマーのビニルモノマーへの充分な溶解が困難となり、300 重量部以上になると高分子量ポリマーの生成が困難になるとともに、重合安定性も低下する。

【0020】重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化系開始剤、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤を好ましい例として例示できる。

【0021】本発明の方法においては、上記マクロモノマーとビニルモノマーとラジカル重合開始剤とを、前記のマクロモノマーの良溶媒中で混合することにより均一な溶液とし、この混合溶液を分散安定剤と共に水中に投入し、充分攪拌して懸濁液を構成させ、この状態で重合を行なう。

【0022】すなわち、本発明の方法においては、溶媒を使用することにより、マクロモノマー、ビニルモノマーおよびラジカル重合開始剤の均一な混合溶液を調製し、この溶液を用いて懸濁液を形成する。懸濁液が形成された段階では、各懸濁粒子は、上記の均一な混合溶液で構成されている。本発明で使用する溶媒は、水に対して 10 重量%以上の溶解度を有しているが、マクロモノマーの良溶媒でもあるので、懸濁液を形成した段階ではある程度の量の溶媒は懸濁粒子から水媒体中へ移行するが、完全には水媒体中へ移行しない。懸濁粒子内での重合が進行するにつれ、溶媒は水媒体中へ移行し、重合が完結した際には懸濁粒子中には溶媒は殆ど残存することはない。

【0023】マクロモノマーとビニルモノマーとを合わせたモノマー量と水の比率は、重合の安定性に支障がなく、かつモノマー混合物の形成に使用した溶媒の全量が水中に溶解移行するに充分な量の水であればよく、モノマー/水=1/1.5~1/6 であることが好ましく、1/3~1/5 であることがより好ましい。その他の懸濁重合条件は通常の懸濁重合で採用される条件を採用すればよい。

【0024】重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化系開始剤、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤を好ましい例として例示できる。

【0025】また、必要に応じて n-オクチルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用してもさしつかえないが、分子量の低下が大きくなり範囲にその使用量を制限することが好ましい。

【0026】本発明の方法によれば、得られる共重合体は通常の懸濁重合の場合と同様、通常粒子径が 10 μm

~2 mm のポリマー粒子として得られるので反応系を冷却後、濾別、脱水、洗浄してポリマーを回収すればよい。

【0027】次に、本発明のアクリル系くし形共重合体につき説明する。

【0028】本発明のアクリル系くし形共重合体は、片末端にビニル基を有し、数平均分子量が 3000~50000 であり、その単独重合体のガラス転移温度が 40℃以上であるメタクリル酸エステル系のポリマー（以下、メタクリル系マクロモノマーと略称する）20~90 重量部とアクリル酸エステル系モノマー 80~10 重量部とを共重合させて得られるが、上記メタクリル系マクロモノマーとアクリル酸エステル系モノマーの使用比によって、物性、用途的にやや異なるくし形共重合体得られる。

【0029】メタクリル系マクロモノマー 20~60 重量部とアクリル酸エステル系モノマー 80~40 重量部とを共重合させて得られるアクリル系くし形共重合体は、透明性、耐候性、機械的特性に優れたエラストマーとして有用であり、以下、「くし形エラストマー」と略称する。

【0030】一方、メタクリル系マクロモノマー 60~90 重量部とアクリル酸エステル系モノマー 40~10 重量部とを共重合させて得られるアクリル系くし形共重合体は、透明性、耐候性、光沢、耐衝撃性に優れたアクリル樹脂として有用であり、以下、「くし形樹脂」と略称する。

【0031】本発明において用いられるメタクリル系マクロモノマーは、数平均分子量が 3000~50000 であり、片末端にビニル基を有し、その単独重合体のガラス転移温度が 40℃以上であるメタクリル酸エステル系のマクロモノマーである。

【0032】このようなメタクリル系マクロモノマーの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等の単独重合体およびこれらの共重合体のマクロモノマーを挙げることができる。

【0033】メタクリル系マクロモノマーの数平均分子量が 3000 未満のものをを用いた場合には、十分な機械的物性を有するくし型共重合体は得られない。逆に数平均分子量が 50000 を超えるものをを用いた場合には、反応性の低下によりくし型共重合体の合成が困難になるばかりでなく、得られるくし型共重合体の透明性、耐衝撃性が低下する。メタクリル系マクロモノマーのより好ましい数平均分子量の範囲は 4000~30000 である。

【0034】また、メタクリル系マクロモノマーを構成するメタクリル酸エステルの単独重合体のガラス転移温度が 40℃未満の場合には、機械的特性や耐候性に優れたくし型共重合体得られないので適当ではない。

【0035】かかるメタクリル系マクロモノマーは、従来公知の各種方法で製造することができる。例えば、低温・高真空下に、十分に脱水・精製した溶媒中で、メタクリル酸エステルのアニオンリビング重合を行ない、次いでそのリビング重合体をハロゲン含有ビニル化合物と反応させてマクロモノマー化する方法；メルカプト酢酸等のカルボキシル基を有する連鎖移動剤の存在下に、メタクリル酸エステルのラジカル重合を行ない、得られた末端カルボン酸のオリゴマーとメタクリル酸グリシジル等のグリシジル基を有するビニル化合物とを反応させることによりマクロモノマー化する方法；ケテントリメチルシリルアセタールのような化合物を開始剤とし、不活性ガス雰囲気下、 HF_3^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_3^-$ 、 F^- 等のアニオンの供給源となる化合物の共存下、十分脱水・精製した溶媒中でメタクリル酸エステルのリビング重合を行ない、次いでリビング重合体をp-ビニルベンジルブロマイド等のハロゲン含有ビニル化合物と反応させてマクロモノマー化する方法；およびビニルフエニルケテントリメチルシリルアセタールのようなスチリル基を有するケテンシリルアセタールを開始剤として、不活性ガス雰囲気下、 HF_3^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_3^-$ 、 F^- 等のアニオンの供給源となる化合物の共存下、十分脱水・精製した溶媒中でメタクリル酸エステルの重合を行なう方法等により製造することができる。

【0036】本発明において、マクロモノマーと共重合させるのに用いられるアクリル酸エステルは、その単体重合体のガラス転移温度が 0°C 以下のものであり、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-3-オキサペンチル、アクリル酸2, 2, 3, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-4-オキサペンチル等が、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでもアクリル酸n-ブチルが最も好適である。ガラス転移温度が 0°C を超えるアクリル酸エステルを用いた場合には、くし型エラストマーとしての十分な特性が得られなかったり、耐衝撃性の優れたくし型樹脂が得られない。

【0037】本発明のくし型エラストマーにおけるメタクリル系マクロモノマーとアクリル酸エステルモノマーの構成比率はマクロモノマー20～60重量部に対してアクリル酸エステルモノマー80～40重量部である。マクロモノマーの比率が60重量部を超えるとエラストマーに必要な柔軟性が得られないし、20重量部未満では十分な機械的強度が得られない。

【0038】一方、本発明のくし型樹脂におけるメタクリル系マクロモノマーとアクリル酸エステルモノマーの構成比率は、メタクリル系マクロモノマー60～90重量部に対してアクリル酸エステル系モノマー40～10重量部であるが、メタクリル系マクロモノマー65～9

0重量部に対してアクリル酸エステル系モノマー35～10重量部であることがより好ましい。マクロモノマーの使用比率が10重量%未満の場合には、十分な耐衝撃性が得られず、またマクロモノマーの使用比率が上限を越すとエラストマー的な性格が強くなり、くし型樹脂としては硬度、弾性率等が劣るため好ましくない。

【0039】本発明のアクリル系くし形共重合体は、上記のメタクリル系マクロモノマーとアクリル酸エステルとを共重合させることにより製造することができる。共重合方法は、ラジカル重合によるのが最も容易であり、かつ好ましい。ラジカル重合の方法および重合条件としては、生成したくし形共重合体のGPC法により測定される分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量が、50000以上になるような方法および条件であれば、どのようなものでも採用できる。好ましい重合方法の一例として、前述した溶媒を使用する懸濁重合法が挙げられるが、必ずしもこの方法に限定されるものではない。なお、本発明にいうくし形共重合体の分子量分布曲線のピークトップに相当するポリスチレン換算分子量とは、下記条件下で測定したGPC溶出曲線のピークトップに相当する換算分子量をいう（実施例中ではピークトップ分子量と略記する）。また、実施例中に示した数平均分子量の値は同じ条件で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0040】GPC測定条件：

装置：201Dコンパクト型（ウォーターズ社製）

カラム：TSK Gel GMHXL+4000HXL+2500HXL

溶媒：テトラヒドロフラン

30 温度： 30°C

流量： $0.7\text{ml}/\text{min}$

試料濃度：約1%

検出器：示差屈折計

【0041】本発明のくし型エラストマーは、メタクリル酸メチル系重合体100重量部に対して、5～50重量部配合することによって、メタクリル酸メチル系重合体の耐衝撃性を大幅に改善することができる。

【0042】ここでいう、メタクリル酸メチル系重合体とは、メタクリル酸メチル単体重合体あるいはメタクリル酸メチルと他のメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとの共重合体で、メタクリル酸メチル単位が70重量%以上含有されるものを指し、通常市販されているメタクリル酸エステル系成形材料程度の分子量を有するものをいう。

【0043】メタクリル酸メチル系重合体100重量部に対して、本発明のくし型エラストマーの配合量が5重量部未満では、耐衝撃性の改善は十分ではない。また、50重量部を超えて配合した場合には、耐熱性等が低下し、メタクリル酸メチル系重合体本来の特徴が失われてしまうため適当ではない。

【0044】メタクリル酸メチル系重合体と本発明のくし形エラストマーの混合は、パンパリー混練機、ロール混練機、スクリュウ混練機等を用いて熔融混練する方法、あるいは共通溶媒に溶解後、同時に貧溶媒中に沈殿させる方法等、通常の樹脂の混合に用いられている方法により、容易に実施することができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがってより詳しく説明する。なお、実施例中の「部」は重量部を意味する。

【0046】また、実施例中における各種物性の評価は、下記の方法により実施した。引張弾性率、引張破断強度、破断伸度は、JISK-6745に準拠した。ただし、引張破断強度は、初期の試料断面積で割りかえた値である。光線透過率は、ASTMD1003に準拠した。ただし、シートは厚み200 μ mのもの、成形板は厚み3.2mmのものについて測定した。耐候性は、サンシャインウエザオメーター2000時間暴露後の伸度保持率で評価した。アイゾット衝撃強度は、ASTMD256に準拠し、1/4'ノッチ付きについて評価した。熱変形温度は、ASTMD648に準拠し、荷重18.56Kgで測定した。

【0047】合成例1

アルゴン導入管、攪拌器、排気管を備えた1リットルの反応容器を準備し、反応容器内を十分にアルゴン置換した後、充分に脱水したテトラヒドロフラン300ml、トリスジメチルアミノスルホニウムピフルオライド0.2ml(0.04モルアセトニトリル溶液)および開始剤としてビニルフェニルケテントリメチルシリルアセタール5ミリモルを仕込み、攪拌下、反応系の温度を0℃に設定した。次いでメチルメタクリレート0.5モルを反応系の温度が30℃を超えないように注意しながら20分かけて滴下し、更に48時間反応させて、重合反応を完結させた。次いで0.1モルの塩酸を含むメタノール溶液10mlを添加し、10分間攪拌することにより重合体の成長末端を失活させ、反応を停止した。

【0048】次に、マクロモノマーをヘキサンに沈澱させて回収し、50℃を超えない温度で真空乾燥することにより、白色の粉末状のマクロモノマーを得た。このマクロモノマーの数平均分子量は10000、分子量分布は1.2であった。また、1分子当り1個のスチリル基が導入されていることをNMRにより確認した。

*【0049】合成例2~5

開始剤の使用量を変化させたことを除き、合成例1と全く同様にして、数平均分子量が1000、5000、20000および30000のマクロモノマーを合成した。

【0050】実施例1

粉末状のポリメチルメタクリレート(PMMA)系マクロモノマー(AA-6、東亜合成化学工業(株)製、 $M_n=6000$)40部を、メチルエチルケトン(20~60℃での水への溶解度20~30重量%、以下、MEKと略記する)40部とアクリル酸n-ブチル60部との混合溶液に加えて溶解し、更にn-オクチルメルカブタン0.105部を加えて均一な溶液とした後、重合開始剤としてラウリルパーオキサイド1部を添加し、攪拌混合して均一なモノマー/開始剤溶液を調製した。

【0051】攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管のついて反応容器にイオン交換水400部、磷酸カルシウム系分散安定剤1部および上記のモノマー/開始剤溶液101.05部を仕込み、系内を充分に窒素置換した後、攪拌下、反応系の温度を70℃まで昇温し、重合を開始した。70℃で3時間重合後、1時間かけて反応系の温度を90℃まで昇温し、更にその温度で1時間保持して重合を完結させた。反応系の温度を40℃まで冷却後、濾別、洗浄、脱水し、70℃で1晩乾燥してビーズ状のポリマーを得た。得られたポリマーの平均粒子径は約100 μ mで、粒子の相互癒着もなく、懸濁重合粒子として極めて良好なものであった。このくし型共重合体の数平均分子量は95000であり、分子量分布は3.5であった。

30 【0052】実施例2~7および比較例1~3

溶媒としてMEKの代わりに第1表に示した溶媒を用いた他は、実施例1と全く同様にしてPMMA(枝)-PBuA(幹)のくし形共重合体の合成を行なった。結果は表1に示した通りであり、実施例のように水への溶解度が10重量%以上の溶媒を用いた場合には、いずれも良好な結果が得られているのに対し、水への溶解度が10重量%未満の溶媒を用いた場合には、得られるくし形共重合体の分子量が低くて好ましい物性が得られず、かつ重合途中あるいは乾燥時に癒着を起こして満足すべき結果は得られなかった。

40 【0053】

*【表1】

実施例No	溶 媒	水への溶解度 (%)	重合結果	Mn	Mw/Mn
実施例2	アセトン	∞	良好	150000	3.1
” 3	シクロヘキサノン	15	良好	55000	5.5
” 4	ジオキサン	∞	良好	150000	3.2
” 5	1,2-ジエトキシエタン	21	良好	75000	3.6
” 6	アセトニトリ	∞	良好	180000	2.8
” 7	酢酸メチル	24	良好	50000	4.2
比較例1	トルエン	<0.1	融着	24000	3.7
” 2	メチルイソブチルケトン	2	融着	30000	2.5
” 3	酢酸エチル	8	融着	36000	7.5

【0054】実施例11～13

*あり、いずれも良好な結果が得られた。

用いたMEKの量を表2のように代えた他は実施例と全く同様にして、PMMA（枝）-PBuA（幹）のくし形共重合体を合成した。合成結果は表2に示した通りで *

【0055】

【表2】

実施例No	MEK量 (部)	重合結果	Mn	MW/Mn
実施例11	20	良好	130000	4.2
” 12	70	良好	70000	3.2
” 13	150	良好	50000	3.0

【0056】実施例14

PMMA系マクロモノマーとしてAA-6の代わりに、合成例1で合成したマクロモノマーを用い、更にn-オクチルメルカプタンを使用しなかったことを除いては、実施例1と全く同様にしてPMMA（枝）-PBuA（幹）のくし形共重合体を合成した。このくし形共重合体の数平均分子量は110000、分子量分布は2.0であった。

【0057】実施例15

n-オクチルメルカプタンの使用量を0.1部とし、重合開始剤にラウリルパーオキシサドの代わりにアゾビスイソブチロニトリル1部を使用したことを除いては、実施例1と全く同様にしてPMMA（枝）-PBuA（幹）のくし形エラストマーを合成した。このくし形エラストマーのピークトップ分子量は、250000であった。

【0058】このくし形エラストマーを十分に乾燥させ

※た後、小型の混練押出機を用いてダイス温度190℃で押出して厚みが約0.2mmのシート状物に成形し、各種物性を測定した。測定結果は下記の通りであり、アクリル系くし形エラストマーとして満足できる物性を有していた。

引張弾性率=500kg/cm²40 引張破断強度=100kg/cm²

破断伸度=500%

光線透過率=95%

耐候性（伸度保持率）=82%

【0059】実施例16～19および参考例1～2

マクロモノマー/モノマーの使用比率を表3のように変化させたことを除いては、実施例15と全く同様にしてくし形エラストマーを合成し、シート状物を成形し、各種物性を評価した。なお、マクロモノマー/モノマーの使用比率が30/70以下の場合には、マクロモノマーの溶解を助けるための溶媒（MEK）は使用しなかつ

※50

た。

【0060】各種特性の評価結果は表3に示した通りであり、実施例16～19のシート状物についてはいずれも良好な結果が得られているのに対し、参考例1の場合にはエラストマーとしての特性が不十分であり、参考例*

*2の場合には、機械的特性が大幅に劣っており、アクリル系エラストマーとしては不適格なものであった。

【0061】

【表3】

実施例No	マクロモノマー (部)	モノマー (部)	くし形共重合体のトップ分子重量	引張弾性率 (kg/cm ²)	引張破断強度 (kg/cm ²)	破断伸度 (%)	光線透過率 (%)	耐候性 (%)
実施例16	55	45	200000	2000	180	350	94	85
” 17	45	55	230000	1200	150	400	93	81
” 18	35	65	210000	300	90	450	93	80
” 19	25	75	280000	100	80	350	92	75
参考例1	80	20	150000	12000	650	15	94	89
” 2	10	90	220000	10	20	150	89	45

【0062】実施例20～23および参考例3
合成例1～5で合成した分子量の異なるマクロモノマーを使用したことを除いては、実施例15と全く同様にしてくし形エラストマーを合成し、シート状物を成形し、各種物性を評価した。

※あり、実施例20～23のシート状物についてはいずれも良好な結果が得られているのに対し、参考例3の場合には、くし形エラストマーの乾燥中に融着が生じ、シートの評価ができなかった。

【0064】

【0063】各種特性の評価結果は表4に示した通りで ※

【表4】

実施例No	マクロモノマーのMn	くし形共重合体のトップ分子重量	引張弾性率 (kg/cm ²)	引張破断強度 (kg/cm ²)	破断伸度 (%)	光線透過率 (%)	耐候性 (%)
実施例20	5000	250000	350	100	450	94	83
” 21	10000	260000	570	135	570	94	82
” 22	20000	270000	630	140	550	93	81
” 23	30000	230000	660	150	480	93	75
参考例3	1000	250000	(評価できず)				

【0065】実施例24～26および参考例4
使用するアクリル酸エステルモノマーの種類を表5に示したものに変化させたことを除いては、実施例15と全く同様にしてくし形エラストマーを合成し、シート状物を成形し、各種物性を評価した。

★あり、実施例24～26のシート状物についてはいずれも良好な結果が得られたのに対し、参考例4の場合には、エラストマーとしての特性が不十分であった。

【0067】

【表5】

【0066】各種特性の評価結果は表5に示した通りで ★

実施例No	アクリル酸 エステル	くし形共 重合体の ピーク分子 量	引張弾性率 (kg/cm ²)	引張破断強 度(kg/cm ²)	破断伸度 (%)	光線透過 率(%)	耐候性 (%)
実施例25	EA	220000	750	150	400	93	83
〃 26	HA	190000	350	85	350	91	80
〃 27	3FA	240000	400	150	600	93	90
参考例4	MA	210000	7200	350	15	94	86

EA：アクリル酸エチル（単独重合体のガラス転移温度＝－24℃）

HA：アクリル酸ヘキシル（単独重合体のガラス転移温度＝－57℃）

3FA：アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル（単独重合体のガラス転移温度＝－10℃）

MA：アクリル酸メチル（単独重合体のガラス転移温度＝10℃）

【0068】実施例27～30および参考例5～6
ビーズ状のPMMA樹脂（アクリペットVHK、商品
名、三菱レイヨン（株）製）100部に実施例15で合
成したくし形エラストマーを表6に示した割合で配合
し、スクリュウ押出機で混練押出することにより、ペレ
ット状のアクリル系樹脂組成物を得た。得られたペレッ

* トを十分乾燥させた後、射出成形により衝撃強度測定用
試験片、熱変形温度測定用試験片および光線透過率測定
用の厚さ3.2mmの板を成形し、各種物性を評価し
た。評価結果を表6に示した。

【0069】

【表6】

実施例No	くし形エラス トマーの配合 量(部)	アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)	光線透過 率(%)	熱変形温 度(℃)
実施例27	10	3.7	93	96
〃 28	20	8.0	92	93
〃 29	30	9.2	92	90
〃 30	40	10.5	91	84
参考例5	3	1.6	93	100
〃 6	60	—	89	65

【0070】実施例31

PMMA系マクロモノマー、MEKおよびアクリル酸n
-ブチルの使用比率を、それぞれ80部、80部および
20部に変更したことを除いては、実施例1と全く同様
にしてPMMA（枝）-PBuA（幹）のくし形樹脂を
合成した。このくし形樹脂のピークトップ分子量は、1 ※50

※30000であった。

【0071】このくし形樹脂を十分に乾燥させた後、ス
クリュー押出機を用いてペレット化した。このペレット
を用いて射出成形により各種物性の測定用試験片を成形
し、物性を評価した。結果は下記の通りであり、耐衝撃
性アクリル樹脂として満足できるものであった。

アイソット衝撃強度=4.2Kg・cm/cm

熱変形温度=91℃

光線透過率=93%

【0072】実施例32～34および参考例7～8
マクロモノマー/モノマーの使用比率を表7のように変化させたことを除いては、実施例31と全く同様にしてくし形樹脂を合成し、各種試験片を成形し、各種物性を評価した。各種特性の評価結果は第7表に示した通りで *

*あり、実施例32～34の樹脂についてはいずれも良好な結果が得られているのに対し、参考例7の場合には耐衝撃強度の改善が特性が不十分であり、参考例8の場合には、硬質樹脂としてよりもエラストマーとしての性格が強く、また光線透過率もやや低い。

【0073】

【表7】

実施例No	マクロモノマー (部)	モノマー (部)	くし形樹脂のピークトップ分子量	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	熱変形温度 (℃)	光線透過率 (%)
実施例32	90	10	90000	2.5	96	93
” 33	75	25	160000	5.3	90	92
” 34	65	35	210000	7.8	82	93
参考例7	95	5	55000	1.8	98	93
” 8	50	50	220000	—	55	89

【0074】

【発明の効果】本発明のくし形共重合体の製造方法によれば、くし形共重合体の枝部を構成するマクロモノマーと幹部を構成するビニルモノマーの比率が幅広い範囲で選択可能で、かつかなりの高分子量のくし形共重合体の製造が可能となった。このことによって、製造可能なくし型共重合体の構造範囲が大幅に広がり、くし形共重合体の優れた特性を充分に享受することが可能となった。

【0075】本発明により、透明性、耐候性に優れたア ※

※クリル系エラストマーとしての特性を保持したくし形共重合体構造を有する新規なアクリル系エラストマーが提供された。このくし形共重合体は、メタクリル系樹脂にブレンドすることにより耐衝撃性の改質剤として使用することもできる。

30 【0076】また、本発明により、透明性、耐候性、光沢等のアクリル系樹脂の優れた特性を保持しつつ耐衝撃性にも優れたアクリル系樹脂としてのアクリル系くし形共重合体樹脂が提供された。